

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



PCT

(43) Date de la publication internationale  
30 juin 2005 (30.06.2005)

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2005/059603 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : **G02B 1/11**,  
G02C 7/10

(81) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050716

(22) Date de dépôt international :  
16 décembre 2004 (16.12.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(84) États désignés (*sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible*) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(30) Données relatives à la priorité :  
0351097 17 décembre 2003 (17.12.2003) FR  
0450042 7 janvier 2004 (07.01.2004) FR

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :  
**ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE)** [FR/FR]; 147, rue de Paris,  
F-94227 Charenton Cedex (FR).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :  
— relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **THOMAS, Michèle** [FR/FR]; 25, allée des Sources, F-94310 Orly (FR). **ARNAL, Alain** [FR/FR]; 23, Grande Rue, F-55000 Villes-sur-Saulx (FR). **HELMSTETTER, Yvon** [FR/FR]; 6, rue de Boutet, F-55000 Boviolles (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale  
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

(74) Mandataires : **CATHERINE, Alain** etc.; 7, rue de Madrid, F-75008 Paris (FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

---

(54) Title: OPTICAL ARTICLE COVERED WITH A VISIBLE-ABSORBING, MULTI-LAYER ANTI-REFLECTIVE COATING, AND PRODUCTION METHOD THEREOF

A1

(54) Titre : ARTICLE D'OPTIQUE REVETU D'UN REVETEMENT ANTI-REFLETS MULTICOUCHES ABSORBANT DANS LE VISIBLE ET PROCEDE DE FABRICATION

WO 2005/059603

(57) Abstract: The invention relates to an optical article comprising a transparent substrate which is made from organic or mineral glass and which has front and rear main faces, at least one of said faces being equipped with a multi-layer anti-reflective coating. The invention is characterised in that the anti-reflective coating consists of at least two layers which absorb in the visible region and which comprise a stoichiometric titanium oxide, said visible-absorbing layers being such that the visible light transmission factor  $T_v$  is reduced by more than 10 % in relation to the same article without the visible-absorbing layers.

(57) Abrégé : L'invention concerne un article d'optique comprenant un substrat transparent en verre organique ou minéral, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-reflets multi-couches, caractérisé en ce que ledit revêtement anti-reflets comprend au moins deux couches absorbant dans le visible et comprenant un oxyde de titane sous-stoichiométrique, les couches absorbant dans le visible étant telles que le facteur relatif de transmission de la lumière visible  $T_v$  est réduit d'au moins 10 % par rapport au même article ne comportant pas lesdites couches absorbant dans le visible.

**Article d'optique revêtu d'un revêtement anti-reflets  
multicouches absorbant dans le visible et procédé de  
fabrication**

5        La présente invention concerne, de manière générale, un article d'optique coloré, en particulier un verre ophtalmique coloré, tel qu'un verre solaire ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article.

10      La technique de coloration la plus usuelle des verres organiques, dans le domaine ophtalmique, consiste à tremper ces verres (substrats) organiques dans un bain de coloration aqueux comprenant des pigments solubilisés et/ou dispersés, ce bain étant généralement maintenu proche de l'ébullition (typiquement 90 à 95°C). Les pigments diffusent alors sous la surface des substrats.

15      Certains substrats, comme les polycarbonates (PC), sont très difficilement colorables par cette voie. Il est alors nécessaire d'ajouter au bain de coloration des solvants, souvent agressifs vis-à-vis des substrats. En outre, l'utilisation de ces solvants pose un problème tant sur le plan industriel que de l'environnement.

20      Une autre technique connue consiste à incorporer un agent colorant dans un revêtement déposé sur le substrat.

25      Ainsi, le brevet US 4,802,744 décrit un verre de lunette photochromique dont les deux faces optiques sont chacune revêtues d'une couche de monoxyde de titane, la couche de monoxyde de titane déposée sur la face arrière étant revêtue d'une couche anti-reflets à base de MgF<sub>2</sub>.

30      Toutefois, dans le brevet US 4,802,755, les couches à base de monoxyde de titane ne font pas partie d'un empilement ayant des propriétés anti-réfléchissantes.

35      Le brevet américain 5,694,240 décrit un verre de lunette solaire comportant, sur sa face arrière concave arrière un revêtement multicouches. Le revêtement multicouches comporte une couche d'oxyde de titane sous stoechiométrique TiO<sub>x</sub> ( $0,2 \leq x \leq 1,5$ ) absorbant dans le visible, adjacente au substrat, diminuant la transmission de la lumière visible d'au moins 10 %. Le revêtement multicouches comporte en outre une couche composite réduisant la transmission des UV et constituée d'au moins deux couches alternées (typiquement TiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>) et éventuellement d'une couche anti-reflets bas indice de réfraction en oxyde ou fluorure métallique.

La demande internationale WO 97/27997 décrit notamment un revêtement anti-reflets bi-couche absorbant dans le visible, et comprenant une couche fine extérieure d'un matériau de bas indice de réfraction, disposée sur une très fine couche absorbante d'un oxynitrure d'un métal de transition sous-stoechiométrique TiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, avec x variant de 0,3 à 0,8 et y variant de 0,8 à 1,2. Le dépôt de ce revêtement est effectué par pulvérisation cathodique sur des substrats en verre minéral.

Enfin, le brevet européen EP 0834092 B1 décrit notamment un article d'optique à coefficient de transmission élevé comprenant un substrat transparent sur lequel est formé un revêtement transparent anti-reflets multicouches électriquement conducteur. Ce revêtement anti-reflets est constitué de couches alternées de haut indice de réfraction et de bas indice de réfraction, comprenant des oxydes de titane et des oxydes de silicium.

Toutefois, l'article d'optique de EP 0834092 B1 possède une transmittance à une longueur d'onde de 550 nm variant de 98 à 99,5% environ, et ne peut donc être considéré comme étant coloré.

L'invention a donc pour objet de fournir un article d'optique, notamment un verre ophtalmique, coloré remédiant aux inconvénients de l'art antérieur ainsi qu'un procédé de fabrication d'un tel article.

L'invention a encore pour objet de fournir un article tel que défini ci-dessus comportant sur au moins une de ses faces principales, de préférence sa face concave arrière, un revêtement anti-reflets absorbant dans le visible, présentant une coloration homogène, stable dans le temps et résistant aux UV.

L'invention a également pour objet de fournir un procédé de dépôt d'un revêtement anti-reflets tel que défini ci-dessus par évaporation sous vide, sans chauffage du substrat.

Selon l'invention, l'article d'optique comprend un substrat transparent en verre organique ou minéral ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-reflets multi-couches, présentant une coloration homogène, stable dans le temps et résistant aux UV, caractérisé en ce que ledit revêtement anti-reflets comprend au moins deux couches comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, absorbant dans le visible et diminuant le facteur de transmission (T<sub>v</sub>) de l'article dans le visible d'au moins 10 %, de préférence

d'au moins 40 %, et mieux encore d'au moins 80 %, par rapport au même article d'optique non revêtu du revêtement anti-reflets selon l'invention.

Par couche absorbant dans le visible, on entend au sens de la présente demande, une couche d'un revêtement anti-reflets, qui a pour fonction de réduire le facteur de transmission de la lumière visible, c'est-à-dire dans la gamme de longueur d'onde allant de 380 à 780 nm.

Comme cela est bien connu dans la technique, le revêtement anti-reflets multicouches est formé d'un empilement d'au moins deux couches ayant alternativement un bas indice de réfraction (couche BI,  $n_D^{25} < 1,5$ ) et un indice de réfraction élevé (couche HI,  $n_D^{25} \geq 1,5$ , préférentiellement  $\geq 1,6$ ).

Typiquement, les revêtements anti-reflets comportent quatre ou plus couches alternées BI et HI.

Comme cela est également bien connu, ces couches sont généralement des couches d'oxydes, de nitrures, de fluorures minéraux ou des mélanges de ceux-ci, tels que SiO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ou MgF<sub>2</sub>. De préférence, on utilise les oxydes minéraux.

Selon l'invention, l'empilement anti-reflets comporte au moins deux couches absorbant dans le visible, de sorte que le facteur relatif de transmission (Tv) dans le visible de l'article d'optique revêtu du revêtement anti-reflets soit diminué d'au moins 10%, de préférence d'au moins 40% et mieux d'au moins 80%, par rapport au même article non revêtu du revêtement anti-reflets.

Typiquement, l'article d'optique revêtu du revêtement anti-reflets selon l'invention présente un Tv, facteur relatif de transmission dans le visible d'au plus 40%, mieux d'au plus 30% et mieux encore de moins de 20%, et de façon optimale de l'ordre de 15%.

Ces couches absorbantes peuvent comprendre un ou plusieurs oxydes de titane sous-stoechiométriques TiO<sub>x</sub> où x est inférieur à 2, de préférence varie de 0,2 à 1,2.

Les couches absorbant dans le visible peuvent être obtenues par évaporation d'un mélange de TiO et de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De préférence, la proportion massique de TiO dans le mélange de TiO et de Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 %, et mieux encore d'au moins 70 %.

De préférence, les couches absorbant dans le visible de l'invention sont entièrement constituées d'oxydes sous-stoechiométriques TiO<sub>x</sub>.

Néanmoins, elles peuvent comprendre des oxydes non absorbant dans le visible tel que TiO<sub>2</sub> en proportions telles que ces oxydes n'affectent pas les caractéristiques d'absorption de la lumière visible, c'est-à-dire qu'on obtienne une diminution du facteur de transmission T<sub>v</sub> d'au moins 10%.

5 Dans la suite de la description et dans les revendications, on désigne par « oxyde de titane sous-stoechiométrique » aussi bien les oxydes de titane TiO<sub>x</sub> ( $x < 2$ ) et leurs mélanges que les mélanges TiO / Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En général, ces couches absorbantes ont une épaisseur de 20 à 60 nm, préférentiellement de 30 à 50 nm.

10 De préférence, les couches absorbantes ont un coefficient d'extinction (k) de 0,2 à 2,4 pour toute longueur d'onde dans le domaine visible.

Généralement, les couches (HI) ont une épaisseur physique variant de 10 à 120 nm, et les couches (BI) ont une épaisseur physique variant de 10 à 100 nm.

15 Pour comparaison, une couche à base de TiO<sub>2</sub> présente un coefficient d'extinction proche de zéro pour toute longueur d'onde dans le domaine visible.

Les couches absorbantes ont un indice de réfraction n à température ambiante qui peut varier de 1,3 à 3,5, de préférence de 1,4 à 2,8 dans la 20 gamme de longueurs d'ondes de 380 à 780 nm.

De préférence, encore, les couches absorbantes en oxyde de titane sous-stoechiométrique de l'invention ne comportent pas d'azote.

25 De manière générale le revêtement anti-reflets de l'article d'optique selon l'invention peut être déposé sur tout substrat transparent en verre organique ou minéral, et de préférence sur des substrats en verre organique.

Parmi les matières plastiques convenant pour les substrats, on peut citer les homo et copolymères de carbonate, (méth)acryliques, thio(méth)acryliques, de diéthylène glycol bisallylcarbonate tel que le matériau CR 39® commercialisé par PPG, d'uréthane, de thiouréthane, 30 d'époxyde, d'épisulfure, et leurs combinaisons.

Les matériaux préférés pour les substrats sont les polyuréthanes (PU), les polythiouréthanes, les polymères (méth)acryliques et thio(méth)acryliques, et de préférence les polycarbonates (PC).

Par polycarbonate (PC), on entend au sens de la présente invention aussi bien les homopolycarbonates que les copolycarbonates et les 35

copolycarbonates séquencés. Les polycarbonates sont disponibles dans le commerce, par exemple auprès des sociétés GENERAL ELECTRIC COMPANY sous la marque LEXAN®, TEIJIN sous la marque PANLITE®, BAYER sous la marque BAYBLEND®, MOBAY CHEMICAL CORP. sous la 5 marque MAKROLON® et DOW CHEMICAL Co. sous la marque CALIBRE®.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux de la présente invention, le revêtement anti-reflets formé sur l'une au moins des faces du substrat comprend un empilement de couches alternées de haut indice (HI) et de bas indice (BI), dans lequel :

- 10 - l'une au moins des couches de haut indice de réfraction (HI) est constituée d'une couche absorbant dans le visible comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, et
- l'une au moins des couches de bas indice de réfraction (BI) comprend un mélange d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) et d'oxyde 15 d'aluminium ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Dans un tel mode de réalisation, l'une au moins des couches absorbantes à base d'oxyde de titane sous-stoechiométrique est une couche de haut indice de réfraction (HI), tandis que l'autre couche à base de  $\text{SiO}_2$  et 20 d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  est une couche de bas indice (BI). La couche BI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) comprend préférentiellement de 1 à 5% en poids d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  par rapport au poids total de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pour un dépôt en phase vapeur de la couche BI, de préférence, dans le matériau source comprenant le mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium, l'oxyde d'aluminium représente de 1 à 10% en poids, de 25 préférence de 1 à 2% en poids du matériau source évaporable.

La couche de bas indice de réfraction (BI) à base d'un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium présente essentiellement deux effets. D'une part, elle permet d'améliorer l'homogénéité de la coloration sur l'ensemble de la surface optique de l'article optique, et, d'autre part, elle 30 permet d'améliorer la durée de vie du revêtement anti-reflets, et sa résistance aux dégradations extérieures, en particulier aux UV.

Outre les couches à base d'oxyde de titane sous-stoechiométrique et la couche comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium, l'empilement anti-reflets tel que défini ci-dessus, peut 35 également comprendre des couches (HI) et (BI) supplémentaires.

Ces couches (HI) supplémentaires peuvent être analogues à la couche (HI) à base d'oxyde de titane absorbant dans le visible, mais peuvent également être des couches (HI) classiques bien connues dans la technique.

De même, les couches (BI) supplémentaires peuvent être analogues à la couche (BI) comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium. Mais ce peut être également des couches (BI) classiques, comme par exemple des couches de  $\text{SiO}_2$ .

Dans un tel mode de réalisation, de préférence, la couche de bas indice de réfraction (BI) comprenant un mélange d'oxyde silicium et d'oxyde d'aluminium est adjacente à une couche absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique.

De manière particulièrement avantageuse, la couche BI comprenant un mélange  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est adjacente à deux couches HI absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique.

De préférence, l'empilement anti-reflets comprend au moins quatre couches alternées HI/BI, et mieux 6 couches ou plus.

D'une manière générale, les indices de réfraction  $n_D^{25}$  auxquels il est fait référence dans la présente invention sont les indices de réfraction à 550 nm de longueur d'onde et à 25°C.

Selon la présente invention, l'empilement anti-reflets peut être appliqué sur la face avant et/ou la face arrière du substrat, mais il est de préférence appliqué exclusivement sur la face arrière. Lorsque le revêtement antireflets absorbant dans le visible est déposé en face arrière de l'article optique, l'aspect colorimétrique du verre ou de la face avant est quasiment identique à celui d'un verre non traité.

L'empilement antireflets selon l'invention est particulièrement adapté à des articles d'optique présentant une forte courbure concave, préférentiellement présentant un rayon de courbure de 90 mm ou moins et mieux de l'ordre de 70 mm.

Les substrats de l'article d'optique selon l'invention peuvent éventuellement être revêtus par des films anti-abrasion, antichoc, anti-rayures, ou autres revêtements classiquement utilisés.

Bien évidemment, l'article d'optique selon l'invention peut également comporter des revêtements formés sur le revêtement anti-reflets et capables de modifier leurs propriétés de surface, tels que des revêtements

antislissures, hydrophobes. Il s'agit généralement de matériaux de type fluorosilane, de quelques nanomètres d'épaisseur.

L'invention concerne également un procédé de fabrication d'un article comprenant un empilement anti -reflets comportant au moins deux couches absorbant dans le visible en oxyde de titane sous-stoechiométrique dans lequel l'ensemble des couches du revêtement anti-reflets sont déposées par évaporation sous vide.

Les figures 1 et 2 sont des graphiques respectivement du facteur de réflexion (ou réflectance) (R) en fonction de la longueur d'onde et du facteur de transmission (T) en fonction de la longueur d'onde d'un article d'optique coloré selon l'invention.

Les exemples suivants illustrent l'invention de façon plus détaillée mais non limitative.

Le graphe du facteur de transmission T en fonction de la longueur d'onde a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre DU 70 de la société Beckmann.

Le facteur relatif de transmission dans le visible  $T_v$  est calculé entre 380 et 780 nm en tenant compte :

- de l'illuminant C (CIE 1931)
- de l'observateur  $2^\circ$ .

Le spectre de réflexion  $R = f(\lambda)$  a été mesuré avec un spectrophotomètre de la société Zeiss.

Les coefficients colorimétriques ont été calculées entre 380 et 780 nm en tenant compte :

- de l'illuminant D 65 (CIE 1976)
- de l'observateur  $10^\circ$

$h$  est l'angle de teinte

$C$  est la chroma.

Les valeurs de  $n$  et  $k$  pour les couches TiOx ont été déterminées de la façon suivante :

L'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde ont été déterminées pour une couche TiOx « encapsulée », c'est-à-dire sur laquelle on a déposé une couche de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , l'ensemble étant déposé sur un disque de silicium.

Pour cela, une couche de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  seule a été analysée dans un premier temps par ellipsométrie selon une méthode bien connue de l'homme de l'art.

L'épaisseur de la couche de  $\text{TiOx}$  a été déterminée par profilométrie 5 mécanique.

Les spectres ellipsométriques de la couche encapsulée ont été mesurés pour 5 angles d'incidence, allant de 55 à 75°, et inversée simultanément, en fixant l'épaisseur de la couche  $\text{TiOx}$  à celle déterminée par profilométrie et en utilisant les caractéristiques de la couche  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  10 comme déterminées auparavant.

#### Coefficient d'extinction

Lorsqu'une lumière monochromatique d'intensité  $I_0$  traverse un milieu 15 homogène, l'intensité de la lumière émergente  $I$  décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur  $l$  du milieu absorbant augmente :

$$I = I_0 e^{-al} \quad (\text{Loi de Bouguer-Lambert})$$

a est une constante appelée coefficient d'absorption (ou coefficient 20 d'atténuation), caractéristique du milieu et de la longueur d'onde considérés.

Le coefficient d'absorption est lié au coefficient d'extinction  $k$  (qui est également la partie imaginaire de l'indice de réfraction complexe  $N = n + ik$ ) par la relation suivante :  $a = 4\pi nk/\lambda$ .

25 Facteur de réflexion :

$$R = \Phi_R / \Phi$$

Il caractérise la réflexion à l'interface de deux milieux par le rapport du flux lumineux réfléchi  $\Phi_R$  et du flux lumineux incident  $\Phi$ . En général, on détermine le facteur spectral de réflexion  $R_\lambda$  pour chaque longueur d'onde  $\lambda$  30 de la lumière incidente.

#### Facteur relatif de réflexion dans le visible $R_V$ :

Ce facteur est utilisé en optique ophtalmique, pour caractériser l'effet 35 visuel de la réflexion par le rapport du flux de lumière  $\Phi_R$  réfléchi et du flux de

lumière incidente  $\Phi$  tels qu'ils sont perçus par l'œil, c'est-à-dire pondérés pour chaque longueur d'onde, par l'efficacité lumineuse relative spectrale  $V_\lambda$  de l'œil. Ce facteur se calcule selon la formule suivante:

$$5 \quad R_V = \frac{\int_{380}^{780} R_\lambda \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}$$

avec  $R_\lambda$  = facteur spectral de réflexion,  $\Phi_\lambda$  = flux spectral incident,  $V_\lambda$  = efficacité lumineuse relative photopique spectrale de l'œil.

#### Facteur de transmission :

$$10 \quad T - \Phi_V / \Phi$$

Il caractérise les propriétés de transmission d'un verre par le rapport du flux lumineux  $\Phi_V$  émergeant de sa surface de sortie et du flux lumineux  $\Phi$  incident sur sa surface d'entrée. En général, le facteur spectral de transmission  $T_\lambda$  du verre est déterminé pour chaque longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière incidente.

#### Courbe de transmission :

Elle décrit les propriétés physiques du filtre de lumière qu'est le verre en présentant la variation de son facteur spectral de transmission  $T_\lambda$  en fonction de la longueur d'onde. Cette courbe permet d'observer la sélectivité spectrale du filtre et de déterminer le facteur de transmission physique  $T$  du verre sur toute plage de longueurs d'onde  $\lambda_1$  à  $\lambda_2$  par la formule :

$$T = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda T_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \Phi_\lambda d\lambda}$$

25 avec  $\Phi_\lambda$  = flux spectral incident.

#### Facteur relatif de transmission dans le visible $T_V$ :

Ce facteur est spécifique de l'optique ophtalmique: il résume les propriétés physiologiques du filtre en un nombre unique: le rapport du flux de lumière émergeant du verre et du flux de lumière incident sur le verre tels

qu'ils sont perçus par l'œil, c'est-à-dire pondérés pour chaque longueur d'onde, par l'efficacité lumineuse relative spectrale  $V_\lambda$  de l'œil. Ce facteur se calcule selon la formule suivante:

$$5 \quad T_V = \frac{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda T_\lambda V_\lambda d\lambda}{\int_{380}^{780} \Phi_\lambda V_\lambda d\lambda}$$

avec  $T_\lambda$  = facteur spectral de transmission,  $\Phi_\lambda$  = flux spectral incident,  $V_\lambda$  = efficacité lumineuse relative photopique spectrale de l'œil. C'est ce coefficient  $T_V$  qui est utilisé pour la description et la classification des verres solaires.

10      EXEMPLE 1

On a formé par évaporation sous vide, sur la face arrière d'un substrat en polycarbonate pourvue d'un primaire antichoc et d'un revêtement antiabrasion, une couche anti-rayures à base de  $\text{SiO}_2$ , puis un revêtement anti-reflets selon l'invention comprenant six (6) couches et enfin un revêtement final hydrophobe (top coat).

15      La structure détaillée de l'empilement est indiquée dans le Tableau 1 :

TABLEAU 1

Ordre d'évaporation	Epaisseur de la couche déposée	Forme et nature du matériau de départ
1	100-110 nm	Granulés $\text{SiO}_2$
2	25-35 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique
3	10-20 nm	$\text{SiO}_2$ dopée $\text{Al}_2\text{O}_3$ (BI) (LIMA de UMICORE)
4	45-55 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique (HI) ( $\text{TiO}$ 70%, $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 30% en poids)
5	40-50 nm	$\text{SiO}_2$ dopée $\text{Al}_2\text{O}_3$ (BI) (LIMA de UMICORE)
6	35-45 nm	Mélange d'oxydes de Ti sous-stoechiométrique (HI)
7	70-80 nm	$\text{SiO}_2$ dopée $\text{Al}_2\text{O}_3$ (BI)
8	1-5 nm	Top Coat

Caractéristique du substrat en PC :

Verre afocal en polycarbonate de bisphénol A.

5

Primaire anti-choc

Latex de polyuréthane W234 de Baxenden. Epaisseur : 1 µm.

10 Revêtement anti-abrasion

Hydrolysat d'époxy silane ( $\gamma$ -glycidoxypropyltriméthoxysilane). Epaisseur : 3 µm.

Le substrat ci-dessus est alors traité comme indiqué ci-après, sans ajout d' $O_2$  dans l'enceinte.

15 Les dépôts sont effectués dans une machine BALZERS BAK 760. Tout d'abord, on impose un vide de  $3 \times 10^{-5}$  mbars. Le substrat est soumis à une préparation de surface qui consiste en un pré-nettoyage ionique par bombardement par des ions Argon à l'aide d'un canon à ions Commonwealth

20 Mark II.

On dépose ensuite sur la surface pré-nettoyée une couche de  $SiO_2$  (couche n°1) anti-rayures en évaporant un matériau source de silice par un canon à électrons (à 1 nm/s sous  $5 \times 10^{-5}$  mbars).

25 On procède alors au dépôt des 5 premières couches de l'empilement anti-reflets de l'invention mentionnées dans le tableau 1 :

	Matériau	Vitesse de dépôt	Pression (air)
Couche n°2	TiOx	1,5 à 2 nm/s	$5 \times 10^{-6}$ mbars
Couche n°3	$SiO_2/Al_2O_3$	1 nm/s	$10^{-5}$ mbars
Couche n°4	TiOx	1,5 à 2 nm/s	$5 \times 10^{-6}$ mbars
Couche n°5	$SiO_2/Al_2O_3$	1 nm/s	$10^{-5}$ mbars
Couche n°6	TiOx	1,5 à 2 nm/s	$5 \times 10^{-6}$ mbars

On soumet le substrat obtenu revêtu des cinq premières couches du revêtement anti-reflets à un traitement de bombardement électronique.

On dépose alors la sixième couche de l'empilement anti-reflets ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans les conditions 1 nm/s sous une pression de  $10^{-5}$  mbars.

Enfin, on dépose la couche finale hydrophobe par évaporation sous effet joule d'un matériau OF110 de la société OPTRON.

5 Les caractéristiques optiques du substrat en PC ainsi revêtu sont indiquées ci-après.

**a) Caractéristiques de réflexion**

La courbe de réflectance spectrale (à  $15^\circ$  d'incidence) de l'article obtenu est représentée sur la figure 1.

10 Les valeurs du facteur de réflexion dans le domaine du visible (380-780 nm) permettent de calculer la performance ( $R_m$ ,  $R_v$ ) du traitement antireflet et de quantifier la couleur du reflet résiduel dans le système colorimétrique CIE  $L^*a^*b^*$ . Le tableau 2 présente ces caractéristiques.

15

TABLEAU 2

$R_m(\%)$	$R_v(\%)$	Chroma : $C^*$	Angle de teinte : $h(^{\circ})$	$a^*$	$b^*$
1,0	1,0	10	135	-7,0	7,0

**b) Caractéristique de transmission**

La figure 2 représente le facteur relatif de transmission dans le visible 20  $T_v$  en fonction de la longueur d'onde. On voit qu'avec le revêtement anti-reflets selon l'invention, on peut atteindre un facteur de transmission de l'ordre de 15%.

Le tableau 3 ci-dessous qualifie la couleur en transmission dans le système CIE  $L^*a^*b^*$ .

25

TABLEAU 3

$T_v\%$	Chroma : $C^*$	Angle de teinte : $b(^{\circ})$	$a^*$	$b^*$
15	7,0	270	-0,5	-7,0

Après deux mois de vieillissement naturel (gardé dans une pochette 30 papier), il n'y a pas de modifications significatives des propriétés d'absorption de l'anti-reflets.

**EXEMPLE 2**

Le même dépôt est effectué sur des verre afocaux ORMA® d'ESSILOR (matériaux obtenu par polymérisation de diallylcarbonate de diéthylène glycol) revêtu d'un primaire et d'un revêtement anti-abrasion identiques à ceux de l'exemple 1.

Les résultats au vieillissement naturel sont identiques à ceux de l'exemple 1.

## REVENDICATIONS

1. Article d'optique comprenant un substrat transparent en verre organique ou minéral, ayant des faces principales avant et arrière, l'une au moins desdites faces principales comportant un revêtement anti-reflets multi-couches, caractérisé en ce que ledit revêtement anti-reflets comprend au moins deux couches, absorbant dans le visible et comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, les couches absorbant dans le visible étant telles que le facteur relatif de transmission de la lumière visible  $T_v$  est réduit d'au moins 10 %, de préférence d'au moins 40 %, et mieux encore d'au moins 80 %, par rapport au même article ne comportant pas lesdites couches absorbant dans le visible.
2. Article selon la revendication 1, caractérisé en ce que les couches absorbant dans le visible ont un coefficient d'extinction ( $k$ ) égal ou supérieur à 0,2, et de préférence variant de 0,2 à 2,4, pour toute longueur d'onde dans le domaine du visible allant de 380 à 780 nm.
3. Article selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le substrat est en verre organique.
4. Article selon la revendication 3, caractérisé en ce que le substrat en verre organique est en polycarbonate.
5. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets formé sur l'une au moins des faces du substrat comprend un empilement de couches alternées de haut indice (HI) de réfraction et de bas indice de réfraction (BI) dans lequel :
  - l'une au moins des couches absorbant dans le visible est une couche haut indice (HI) comprenant un oxyde de titane sous-stoechiométrique, et
  - l'une au moins des couches de bas indice (BI) comprend un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium.
6. Article d'optique selon la revendication 5, caractérisé en ce que la couche de bas indice de réfraction (BI) comprenant un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium est adjacente à la couche de haut indice de réfraction (HI) absorbant dans le visible.
7. Article selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que chacune des couches de haut indice de réfraction (HI) du revêtement anti-reflets est

une couche absorbant dans le visible formée d'oxyde de titane sous-stoechiométrique.

8. Article selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que chacune des couches de bas indice de réfraction (BI) du revêtement anti-reflets comprend un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde d'aluminium.

9. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'oxyde de titane sous-stoechiométrique des couches absorbantes répond à la formule  $TiO_x$ , dans laquelle  $x$  est inférieur à 2.

10. Article selon la revendication 9, caractérisé en ce que  $x$  varie de 0,2 à 1,2.

11. Article selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que l'oxyde de titane sous-stoechiométrique est obtenu à partir d'un mélange de  $TiO$  et de  $Ti_2O_3$ .

12. Article selon la revendication 11, caractérisé en ce que la proportion massique de  $TiO$  dans le mélange de  $TiO$  et de  $Ti_2O_3$  est d'au moins 50 %, de préférence d'au moins 60 %, et mieux d'au moins 70 %.

13. Article selon l'une quelconque des revendications 5 à 12, caractérisé en ce que, dans la couche de bas indice de réfraction (BI)  $SiO_2/Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  représente 1 à 5% en poids.

14. Article selon l'une quelconque des revendications 5 à 13, caractérisé en ce que l'empilement anti-reflets comprend aux moins quatre couches alternées HI/BI, et de préférence 6 couches.

15. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement anti-rayures formé sur le substrat, le revêtement anti-reflets étant déposé sur ledit revêtement anti-rayures.

16. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le revêtement anti-reflets est déposé exclusivement sur la face arrière du substrat.

17. Article selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'article est un verre ophtalmique, en particulier un verre de lunette solaire, préférentiellement à forte courbure concave, pour des rayons de courbure de la face concave de 90 mm ou moins, préférentiellement de l'ordre de 70 mm.

18. Procédé de fabrication d'un article d'optique tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'ensemble des couches de l'empilement anti-reflets est déposé par évaporation sous vide.

5        19. Article d'optique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le facteur relatif de transmission de la lumière visible  $T_v$  dudit article est d'au plus 40%, de préférence d'au plus 30%, mieux au plus 20% et mieux encore de l'ordre de 15%.

10      20. Article d'optique selon la revendication 14, caractérisé en ce que l'empilement anti-reflets comprend les couches suivantes :

15      25-35 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;  
10-20 nm de  $\text{SiO}_2$  dopée  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  
45-55 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;  
40-50 nm de  $\text{SiO}_2$  dopée  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ;  
35-45 nm d'un mélange d'oxydes de titane sous-stoechiométriques ;  
70-80 nm de  $\text{SiO}_2$  dopée  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

1/1

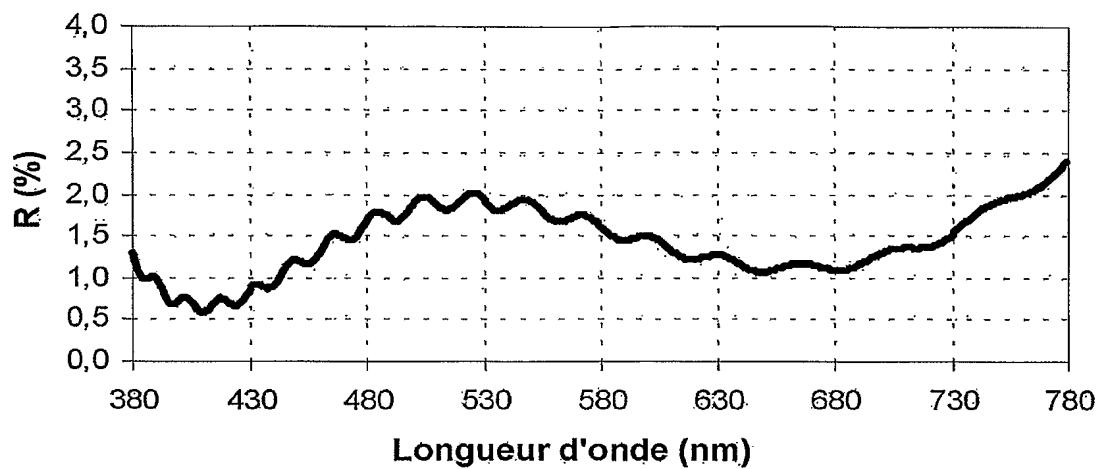


FIGURE 1

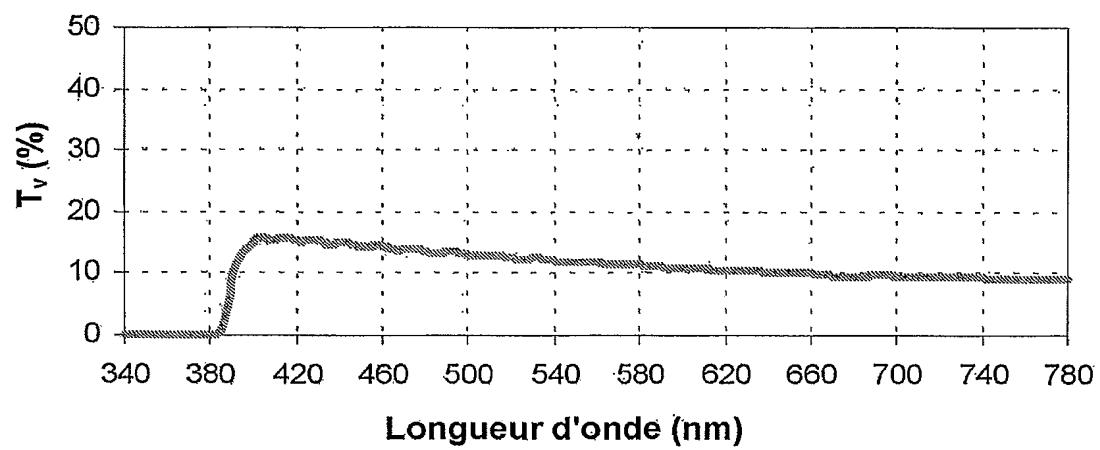


FIGURE 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/050716

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 7 G02B1/11 G02C7/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 G02B G02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 728 456 A (KURMAN ERIC W ET AL) 17 March 1998 (1998-03-17)	1-8, 12-19
Y	column 1, line 18 column 7, line 65 column 8, line 4 – line 6 column 8, line 12 – line 15 column 9, line 28 – column 10, line 48; figure 3 column 12, line 54 – column 13, line 12 column 13, line 1 – line 10 ----- -/-	9-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 April 2005

Date of mailing of the international search report

29/04/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Ciarrocca, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050716

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 962 488 A (GILLERY FRANK H) 8 June 1976 (1976-06-08) abstract column 2, line 46 – line 49 column 2, line 57 – line 63 column 3, line 2 – line 6 column 3, line 28 – line 30 column 3, line 65 – line 66 column 5, line 47 – line 49 -----	1-4, 9, 10, 18
X	US 5 694 240 A (STERNBERGH JAMES H) 2 December 1997 (1997-12-02) cited in the application	1-4, 9, 16-19
Y	column 2, line 24 – line 65; figure 1 column 4, line 19 – line 28 table 1 -----	9-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2003-378728 XP002284018 -& RU 2 200 337 C (GALYAUTDINOV R T) 10 March 2003 (2003-03-10) abstract -----	1, 2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13 October 2000 (2000-10-13) -& JP 2000 171605 A (SONY CORP), 23 June 2000 (2000-06-23) abstract -----	1-5, 18
A	EP 0 834 092 B (SOLA INTERNATIONAL INC) 29 October 2003 (2003-10-29) cited in the application paragraph ‘0031! – paragraph ‘0032! paragraph ‘0051! – paragraph ‘0052!; figure 1 paragraph ‘0064! -----	1, 3-19
A	WO 03/034106 A (BRIDGESTONE CORPORATION; YOSHIKAWA, MASATO; OONO, SHINGO; KOBAYASHI, T) 24 April 2003 (2003-04-24) page 14, line 20 – line 25 -& EP 1 437 609 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14 July 2004 (2004-07-14) paragraph ‘0035! – paragraph ‘0036!; figure 3 paragraph ‘0062! – paragraph ‘0067!; table 1 -----	1, 18, 19
P, A		1, 18, 19

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

 International Application No  
 PCT/FR2004/050716

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5728456	A	17-03-1998	EP 0907505 A1		14-04-1999
			JP 2000509511 T		25-07-2000
			WO 9727997 A1		07-08-1997
US 3962488	A	08-06-1976	US 4017661 A		12-04-1977
US 5694240	A	02-12-1997	NONE		
RU 2200337	C	10-03-2003	RU 2200337 C2		10-03-2003
JP 2000171605	A	23-06-2000	NONE		
EP 0834092	B	08-04-1998	US 5719705 A		17-02-1998
			AU 704597 B2		29-04-1999
			AU 5934796 A		30-12-1996
			DE 69630526 D1		04-12-2003
			DE 69630526 T2		05-08-2004
			EP 0834092 A1		08-04-1998
			CA 2223273 A1		19-12-1996
			WO 9641215 A1		19-12-1996
WO 03034106	A	24-04-2003	JP 2003121639 A		23-04-2003
			JP 2003121636 A		23-04-2003
			JP 2003121605 A		23-04-2003
			EP 1437609 A1		14-07-2004
			WO 03034106 A1		24-04-2003
			US 2004240093 A1		02-12-2004
EP 1437609	A	14-07-2004	JP 2003121639 A		23-04-2003
			JP 2003121636 A		23-04-2003
			JP 2003121605 A		23-04-2003
			EP 1437609 A1		14-07-2004
			US 2004240093 A1		02-12-2004
			WO 03034106 A1		24-04-2003

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No  
PCT/FR2004/050716

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 G02B1/11 G02C7/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 G02B G02C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 728 456 A (KURMAN ERIC W ET AL) 17 mars 1998 (1998-03-17)	1-8, 12-19
Y	colonne 1, ligne 18 colonne 7, ligne 65 colonne 8, ligne 4 - ligne 6 colonne 8, ligne 12 - ligne 15 colonne 9, ligne 28 - colonne 10, ligne 48; figure 3 colonne 12, ligne 54 - colonne 13, ligne 12 colonne 13, ligne 1 - ligne 10 ----- -/-	9-11

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgarion orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  12 avril 2005	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  29/04/2005
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Fonctionnaire autorisé  Ciarrocca, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR2004/050716

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 962 488 A (GILLERY FRANK H) 8 juin 1976 (1976-06-08) abrégé colonne 2, ligne 46 - ligne 49 colonne 2, ligne 57 - ligne 63 colonne 3, ligne 2 - ligne 6 colonne 3, ligne 28 - ligne 30 colonne 3, ligne 65 - ligne 66 colonne 5, ligne 47 - ligne 49 -----	1-4, 9, 10, 18
X	US 5 694 240 A (STERNBERGH JAMES H) 2 décembre 1997 (1997-12-02) cité dans la demande	1-4, 9, 16-19
Y	colonne 2, ligne 24 - ligne 65; figure 1 colonne 4, ligne 19 - ligne 28 tableau 1 -----	9-11
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 200336 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class L03, AN 2003-378728 XP002284018 -& RU 2 200 337 C (GALYAUTDINOV R T) 10 mars 2003 (2003-03-10) abrégé	1, 2
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 09, 13 octobre 2000 (2000-10-13) -& JP 2000 171605 A (SONY CORP), 23 juin 2000 (2000-06-23) abrégé	1-5, 18
A	EP 0 834 092 B (SOLA INTERNATIONAL INC) 29 octobre 2003 (2003-10-29) cité dans la demande alinéa '0031! - alinéa '0032! alinéa '0051! - alinéa '0052!; figure 1 alinéa '0064!	1, 3-19
A	WO 03/034106 A (BRIDGESTONE CORPORATION; YOSHIKAWA, MASATO; OONO, SHINGO; KOBAYASHI, T) 24 avril 2003 (2003-04-24) page 14, ligne 20 - ligne 25	1, 18, 19
P, A	-& EP 1 437 609 A (BRIDGESTONE CORPORATION) 14 juillet 2004 (2004-07-14) alinéa '0035! - alinéa '0036!; figure 3 alinéa '0062! - alinéa '0067!; tableau 1 -----	1, 18, 19

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No  
PCT/FR2004/050716

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 5728456	A	17-03-1998	EP JP WO	0907505 A1 2000509511 T 9727997 A1		14-04-1999 25-07-2000 07-08-1997
US 3962488	A	08-06-1976	US	4017661 A		12-04-1977
US 5694240	A	02-12-1997	AUCUN			
RU 2200337	C	10-03-2003	RU	2200337 C2		10-03-2003
JP 2000171605	A	23-06-2000	AUCUN			
EP 0834092	B	08-04-1998	US AU AU DE DE EP CA WO	5719705 A 704597 B2 5934796 A 69630526 D1 69630526 T2 0834092 A1 2223273 A1 9641215 A1		17-02-1998 29-04-1999 30-12-1996 04-12-2003 05-08-2004 08-04-1998 19-12-1996 19-12-1996
WO 03034106	A	24-04-2003	JP JP JP EP WO US	2003121639 A 2003121636 A 2003121605 A 1437609 A1 03034106 A1 2004240093 A1		23-04-2003 23-04-2003 23-04-2003 14-07-2004 24-04-2003 02-12-2004
EP 1437609	A	14-07-2004	JP JP JP EP US WO	2003121639 A 2003121636 A 2003121605 A 1437609 A1 2004240093 A1 03034106 A1		23-04-2003 23-04-2003 23-04-2003 14-07-2004 02-12-2004 24-04-2003